

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 December 2000 (21.12.00)	
International application No. PCT/JP00/03048	Applicant's or agent's file reference F210-212,214
International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date (day/month/year) 26 May 1999 (26.05.99)
Applicant ISHIGAKI, Shinya et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
30 November 2000 (30.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IL99/00701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : B44C 1/22; B23K 26/00

US CL : 216/65, 94; 219/121.6, 121.69; 438/115, 906

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 216/65, 94; 219/121.6, 121.69; 438/115, 906, 928, 940, 977

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
None

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EAST, NPL

search terms: particle removal, laser cleaning, wafer surface cleaning, etc.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,628,531 A (OKAMOTO et al.) 09 December 1986 (09/12/86), column 3, lines 20 - 62.	1-37
Y	US 5,023,424 A (VAUGHT) 11 June 1991 (11/06/91), column 2, lines 47 - 51.	1-37
Y	US 5,643,472 A (ENGELSBERG et al.) 01 July 1997 (01/07/99), column 4, lines 2 - 16.	1-37
Y	US 4,987,286 A (ALLEN) 22 January 1991 (22/01/91), column 3, lines 9 - 67.	1-37
Y, P	US 5,950,071 A (HAMMOND et al.) 07 September 1999 (07/09/99), column 2 lines 2- 59.	1-37



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* & * document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

18 APRIL 2000

Date of mailing of the international search report

09 MAY 2000

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3431

Authorized officer

LEX H. MALSAWMA

Telephone No. (703) 306-5988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IL99/00701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,634,230 A (MAURER) 03 June 1997 (03/06/97), column 3, lines 51 - 67, column 4, lines 1- 11.	1-37
Y	US 5,114,834 A (NACHSHON) 19 May 1992 (19/05/92), column 4, lines 39 - 42.	1-37

37
Translation
09/980321

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference F210-212,214	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03048	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date (day/month/year) 26 May 1999 (26.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10L 3/06, C01B 3/22		
Applicant JGC CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 20 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 30 November 2000 (30.11.00)	Date of completion of this report 26 June 2001 (26.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03048

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03048

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**Claims 1-9**

None of the documents cited in the ISR describes, "A process for producing a town gas using dimethyl ether as a raw material" described in claim 1, and the invention of the present application with this constitution provides advantageous effects: "no storage equipment for keeping at a very low temperature is necessary and byproducts such as water are slightly produced" when the town gas is produced and supplied.

So, the subject matters of claims 1-9 appear to be novel and to involve an inventive step in view of the documents cited in the ISR.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/73404 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10L 3/06, C01B 3/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03048
- (22) 国際出願日: 2000年5月12日 (12.05.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/146943 1999年5月26日 (26.05.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-8324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP). 伊藤忠商事株式会社 (ITOCHU CORPORATION) [JP/JP]; 〒107-8077 東京都港区北青山二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(ISHIGAKI, Shinya) [JP/JP]. 山田伸広 (YAMADA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内 Ibaraki (JP). 増子芳範 (MASHIKO, Yoshinori) [JP/JP]. 吉見昭司 (YOSHIMI, Shouji) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県横浜市西区みなみ二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 米岡幹男 (YONEOKA, Mikio) [JP/JP]; 〒950-3112 新潟県新潟市太夫浜新割182 三菱瓦斯株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 橋本修 (HASHIMOTO, Osamu) [JP/JP]; 〒950-3121 新潟県新潟市松浜町3500 三菱瓦斯株式会社 新潟工業所内 Niigata (JP). 石和田彰 (ISHIWADA, Akira) [JP/JP]; 〒100-8324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 寿 (OTSUKA, Hisashi) [JP/JP]; 〒107-8077 東京都港区北青山二丁目5番1号 伊藤忠商事株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 飯阪泰雄 (IISAKA, Yasuo); 〒231-0007 神奈川県横浜市中区弁天通6丁目85番 宇徳ビル3F Kanagawa (JP).

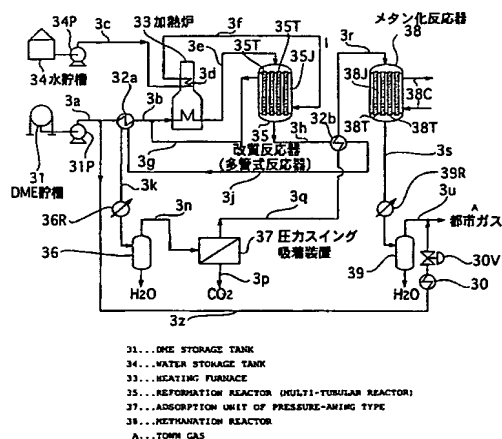
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石垣慎也 (81) 指定国 (国内): KR, SG, US.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TOWN GAS

(54) 発明の名称: 都市ガスの製造方法



(57) Abstract: A process for producing a town gas which comprises evaporating dimethyl ether, heating it in the presence of steam in a heating furnace (33), and introducing it into a multi-tubular reforming reactor (35) to contact it with a reformation catalyst, thereby producing a gas containing methane as a main component, carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen; then introducing the resultant reformed gas into an adsorption unit (37) of pressure-swing type to remove carbon dioxide by adsorption, and introducing it to a methanation reactor (38) to methanate the carbon monoxide and carbon dioxide, thereby producing a raw material gas for a town gas; and finally adding dimethyl ether to it, which is the raw material used in this process, as a calorific value-enhancing agent, thereby adjusting the calorific value of the resultant town gas. The process requires no desulfurization units due to its use of a raw material containing no sulfur, exhibits high transportation efficiency compared to a process using methanol as a raw material, and does not require excess energy upon evaporation, and hence is also suitable for the commercialization of small-to-medium scale.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, DK, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、原料に比べて硫黄成分が含まれず脱硫設備が不要であり、メタノールを原料とする場合に比べて輸送効率が高く、また、蒸発に際して余分な熱エネルギーを必要とせず、中小規模の事業化にも適した都市ガスの製造方法を提供することを課題とし、その解決方法として、ジメチルエーテルを蒸発させスチームの存在下に加熱炉(33)で加熱し、多管式の改質反応器(35)へ導いて改質用触媒に接触させる。これにより、メタンを主体として二酸化炭素、一酸化炭素、水素を含むガスが得られる。続いて、得られた改質ガスを圧カスイング吸着装置(37)に導いて二酸化炭素を吸着除去した後、メタン化反応器(38)に導いて水素、一酸化炭素、二酸化炭素をメタン化させることにより、メタンを主体とする都市ガス用原料ガスが製造される。最終的に原料のジメチルエーテルを増熱剤として添加し発熱量を調整して都市ガスとする。

明細書

都市ガスの製造方法

5 技術分野

本発明は都市ガスの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、原料としてジメチルエーテルを使用し、メタンを主成分として含む都市ガスを製造する方法に関するものである。

10 背景技術

現在、主要都市における都市ガスは液化天然ガス（LNG）を気化して製造されている。しかし、LNGを原料とする場合には、受入れたLNGを -162°C 以下の極低温に保つ貯蔵設備、および都市ガス等にするための気化設備を必要とするので、LNGを原料とする燃料ガスの製造は中小の規模の事業には適していないこと、またLNGは、近い将来、資源的な逼迫が予想されていることから、LNG以外の原料を使用する都市ガスないしは代替天然ガス（SNG）が望まれており種々の製造方法が提案されている。

① 炭化水素を原料とする方法

例えば液化石油ガス（LPG）、ナフサ、その他の炭化水素を原料とする方法であり、特公昭62-51134号公報にはニッケル、セリウム、およびアルミナを含む触媒によって炭素数2～14の炭化水素のスチーム改質を行い、メタン（ CH_4 ）を主成分として水素（ H_2 ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、一酸化炭素（ CO ）を含むガスを製造する方法が開示されている。そのほか、特開昭55-144089号公報にはルテニウムを含む触媒によって重質炭化水素のスチーム改質を行いメタンを主成分とするガスを製造する方法、特開昭62-17003号公報にはルテニウムを含む触媒に脱硫された炭化水素を接触させてスチーム改

質を行いメタンを主成分とするガスを製造する方法が開示されている。

② アルコールを原料とする方法

例えばメタノール (CH_3OH) またはメタノールと水 (H_2O) との混合物を原料とする方法であり、特公昭 57-24835 号公報にはルテニウムを含む触媒にメタノールまたはメタノールと水との混合物を接触させてメタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を含むガスを生成させ、次いで水素および一酸化炭素をメタン化させて高発熱量ガスを製造する方法が開示されている。また、特開昭 62-156196 号公報には、ルテニウムおよびランタンを必須成分として含む触媒にメタノールまたはメタノールと水との混合物を接触させて一段でメタンを製造する方法が開示されている。

また、特開平 1-234499 号公報には、反応器出口ガスを一部循環し、反応器出口ガスから熱回収された液相のメタノールおよび水を循環ガスと直接接触させて、効率よく蒸発させる方法が開示され、特開平 1-304184 号公報には、アルコールと水蒸気を反応させて、反応生成ガス中の炭酸ガスを液相アルコールを用いて分離する方法が開示されており、特開平 3-123737 号公報には、内部で反応熱を回収して原料の蒸発、予熱を行わせる反応器形式が開示されている。

なお、本願のジメチルエーテルを原料とする都市ガスの製造方法についての先行技術は見出せない。

上記の①の炭化水素を原料とする方法は、ナフサをはじめとする炭化水素に、硫黄が含まれているので脱硫設備および水添脱硫用水素の供給とりサイクル設備を必要とする。更には、脱硫工程で生成する硫化水素中の硫黄は一般的には硫化亜鉛として固定されているが、硫化亜鉛は分解、再利用が困難なために産業廃棄物とせざるを得ず、将来的に問題を残している。

②のアルコールを原料とする方法は、多くの場合に原料としてメタノールが使用されるが、メタノール製造用の触媒が硫黄に弱くメタノールは製造の時点で既

に脱硫されているので、メタノールから都市ガスを製造するに際しては新たに脱硫設備を必要とせず、その点では①の炭化水素を原料とする方法よりは優れている。しかし、メタノールからの都市ガスの製造は理論的には次式に示すような反応によって行われる。



すなわち、1モルの CH_3OH に含まれる炭素原子(C)のうちの75モル%が CH_4 に転化され25モル%が CO_2 に転化される。この時、同時に0.5モルの H_2O (メタノールの重量の28%に相当する水)を発生するが、原料の輸送という観点からは燃料にならない水を運んでいることになるので効率的でなく、
10 また、都市ガスの製造に際してメタノールを蒸発させる時にその水に対応する分も蒸発させることになるので、熱エネルギーを不必要に消費することになる。また、都市ガスとする場合には増熱剤として液化石油ガスが別途に必要となる。

本発明は上述の問題に鑑みてなされ、原料に硫黄成分が含まれず、従って脱硫設備等の設置を必要とせず、極低温の貯蔵設備も不要であり、また原料の輸送効
15 率がよく、原料を蒸発させるに際しても余分なエネルギーを必要とせず、更には増熱剤として別途に液化石油ガスを必要としない、中小規模の事業化にも適した都市ガスの製造方法を提供することを課題とする。

発明の開示

20 上記の課題は請求の範囲第1項の構成によって解決されるが、その解決手段を説明すれば、請求の範囲第1項の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテル($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、別な表示として $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$)を原料とし、これを蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させる製造方法である。原料のジメチルエーテルは、メタノールを主成分とするアル
25 コール類および/または水を含む粗ジメチルエーテルであってもよい。このような都市ガスの製造方法は、理論的には次式に示す反応によって行われる。



なお、共存させるスチームは反応系の温度上昇を抑制するためのものである。

上記の反応式から明らかなように、1モルの $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ に含まれるCのうちの75モル%が CH_4 に転化され、25モル%が CO_2 に転化されることは上述のメタノールを原料とする場合と同様であるが、 H_2O を生成しないので原料輸送の点で効率がよく有利であるほか、製造に際しての蒸発時に熱エネルギーを不必要に消費させない。

請求の範囲第1項に従属する請求の範囲第2項の都市ガスの製造方法は、改質時に存在させるスチームの量を（スチーム／ジメチルエーテル）のモル比で示して、10／1から0.5／1までの範囲内とする製造方法である。必要な量のスチームは通常的には外部から反応系へ導入することによって確保されるが、原料のジメチルエーテルに水が含まれている場合には、その量によっては外部から導入するスチームは不要になる。このような都市ガスの製造方法は反応系の温度上昇の抑制に共存させるスチーム量を制限し熱エネルギーの消費を抑制する。

請求の範囲第1項に従属する請求の範囲第3項の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質時における温度を200℃から600℃、好ましくは250℃から550℃までの範囲内とする製造方法である。このような都市ガスの製造方法は反応系の過度な温度上昇による触媒の劣化を防ぎ、改質を円滑に進行させる。

請求の範囲第1項に従属する請求の範囲第4項の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質を、多段に設置した断熱型固定床式反応器に対し、スチームの存在下に、①ジメチルエーテルを直列的に供給し、かつ各段の間で冷却手段を通過させる直列的な供給、②ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給の何れかによってジメチルエーテルを供給して行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は、断熱型固定床式反応器を使用する場合の改質反応の発熱による反応系の過

度な温度上昇を抑制し、改質を円滑に進行させる。

請求の範囲第 1 項に従属する請求の範囲第 5 項の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質を単段または多段に設置した流動層反応器または多管式反応器によって行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は簡素な装置構成によって反応系の過度な温度上昇を防ぎ得る。

請求の範囲第 1 項に従属する請求の範囲第 6 項の都市ガスの製造方法は、改質を施した後に、副生している二酸化炭素を除去する製造方法である。このような都市ガスの製造方法は不燃性ガスを含まない高発熱量のガスを与える。

請求の範囲第 6 項に従属する請求の範囲第 7 項の都市ガスの製造方法は、二酸化炭素の除去を、①アルカノールアミン水溶液または熱炭酸カリウム水溶液による吸収、②圧カスイング法による吸着、③分離膜による選択的な分離のうちの何れかの方法によって行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は改質されたガスから二酸化炭素を確実に除去する。

請求の範囲第 6 項に従属する請求の範囲第 8 項の都市ガスの製造方法は、二酸化炭素を除去する前または除去した後に、副生している水素、一酸化炭素、および二酸化炭素をメタン化させる製造方法である。このような都市ガスの製造方法は生成される改質ガスの発熱量を更に増大させる。

請求の範囲第 1 項に従属する請求の範囲第 9 項の都市ガスの製造方法は、生成されるガスに原料として用いているジメチルエーテルを増熱剤として添加する製造方法である。このような都市ガスの製造方法は、液化石油ガスなど他の増熱剤と比べて特別な貯蔵供給設備を必要とせず燃料ガスの発熱量を規格に整合するように調整することを可能ならしめる。

図面の簡単な説明

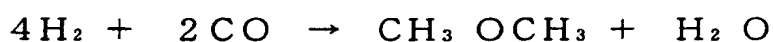
第 1 図は、実施の形態の第 1 の製造フロー例を示す図であり、第 2 図は、同第 2 の製造フロー例を示す図であり、第 3 図は、同第 3 の製造フロー例を示す図で

ある。

発明を実施するための最良の形態

本発明の都市ガスの製造方法は、上述したように、ジメチルエーテルを原料として蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させる製造方法である。

従来、ジメチルエーテルは一旦メタノールを製造し、そのメタノールを脱水して製造されてきたが、近年では、次式で示すように、水素と一酸化炭素とから直接に製造されるようになっている。

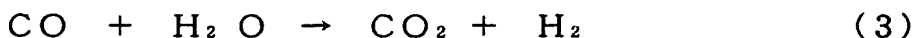
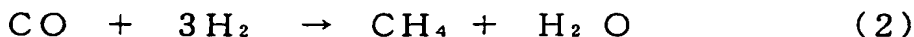


そして、この反応では、 H_2O （水）以外に CH_3OH （メタノール）が副生されることもある。本発明においては原料として純ジメチルエーテルのほか、メタノールを主成分とするアルコール類および／または水を含む粗ジメチルエーテルも使用される。メタノールと同様、ジメチルエーテルには硫黄成分が含まれないので、都市ガス化に際して脱硫設備は必要でない。また、ジメチルエーテルの沸点は -25.1°C でありLPGと同程度であるので、LNGに要したような極低温の貯蔵設備は必要でない。

ジメチルエーテルをスチームの存在下に触媒に接触させ改質するに際しては如何なる方法を採用してもよいが、従来、炭化水素の改質用として知られている触媒、例えば前述の特開昭62-17003号公報に記載のルテニウム（Ru）を含む触媒や、特公昭62-51134号公報に記載のニッケル（Ni）、セリウム（Ce）、アルミナ（ Al_2O_3 ）を含む触媒を使用し、 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度でジメチルエーテルを接触させることにより、前述したように次式（1）で示す反応によって、主としてメタンを含むガスを生成させることができる。



しかし、実際には式（１）で生成する CH_4 、 CO_2 のほかに H_2 、 CO も生じて、次式（２）、（３）、（４）に示すような反応も同時に進行する。



従って、ジメチルエーテルを触媒に接触させ改質して得られるガスには、 CH_4 を主体とし、それ以外に、 H_2 、 CO 、 CO_2 および H_2O が含まれる。そして、改質ガスの組成は反応温度、使用する触媒の種類等によって異なるが、 H_2O を除く組成は凡そ CH_4 が50～70%、 CO_2 が20～25%、 H_2 が10～30%、 CO が0～3%の範囲にある。

なお、前記の改質ないしは後述のメタン化反応においてニッケルを含む触媒を使用する場合には一般的には事前に水素による還元処理を必要とするのでLPGから都市ガスを製造する場合と同様に水素の供給設備を必要とするが、LPGの場合におけるような脱硫用ではないので簡易なもので充分であり、また水素のリサイクル設備も必要としない。また近年では部分還元安定化されて事前の水素還元を必要としない触媒も市販されており、水素供給源は必ずしも必要でない。

式（１）の改質反応は激しい発熱反応であり、それによって反応系の温度が過度に上昇すると、式（１）の改質反応は化学平衡的に右辺へ進行しなくなる。そのほか、次式で示すようにエチレン（ C_2H_4 ）を生成する副反応が生起する怖れもあり、エチレンは触媒上に樹脂状物を析出させて改質反応を阻害する。



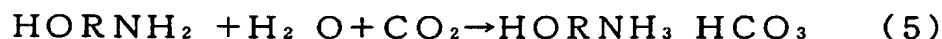
従って、反応系を適切に冷却して反応温度を上記の温度範囲内に制御することが望ましい。なお、本発明ではジメチルエーテルの改質にスチームを共存させるが、スチーム共存の主たる目的は反応系の温度上昇の抑制である。しかし、スチームの共存は、都市ガス製造のプロセスをトータル的に見た場合、スチームの加熱、冷却に余分な熱エネルギーを要し、その点では負の効果を与える。従って、共存

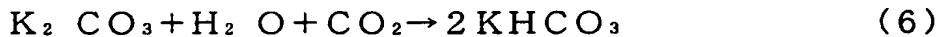
させる場合のスチーム量は、（スチーム／ジメチルエーテル）のモル比で示して、
10／1を越える量のスチームは経済的でなく、10／1以下の比にすることが
好ましい。更には5／1以下とすることが一層好ましいが、0.5／1よりも小
さい値にすると反応系の温度上昇の抑制が困難になる。スチームの使用量と反応
5 系の温度制御の容易さとを勘案して、上記のモル比は1／1～2／1の範囲程度
とするのが最も好ましい。

ジメチルエーテルを触媒と接触させて改質する反応に使用する反応器としては、
内部冷却手段を持たない断熱型固定床式反応器を使用することが可能である。そ
の場合、反応温度を所定の範囲に維持するための特別の配慮が必要となる。例え
10 ば触媒を充填した断熱型固定床式反応器を多段に配置して、スチームの存在下に、
①ジメチルエーテルを直列的に供給すると共に各段の間において冷却手段を通過
させる直列的な供給、または②ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に
供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給を行なうなどで
ある。そのほか、多孔性の分散板の上部に配される流動床上の粉体状の触媒に下
15 方から原料ガスを導入して触媒の流動層を形成させ、かつ内部冷却手段によって
触媒を冷却し得るようにした流動層反応器、ないしは多数本の反応管内に触媒を
充填し、反応管の外側となるジャケットには冷却用媒体を流すようにした多管式
反応器を使用すれば、反応器を単段に設置しても十分な冷却が可能である。これ
ら流動層反応器や多管式反応器を使用する場合においても、反応系にスチームを
20 共存させることにより反応温度の制御が容易化されることは勿論である。

ジメチルエーテルを改質した後、生成したガスに含まれている不燃性の二酸化
炭素の除去が行われる。二酸化炭素の除去は如何なる方法で行ってもよいが、実
績のある次に示す方法の何れかが好適に採用される。

① アルカノールアミン（ HORNH_2 ）水溶液または熱炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）水溶液による吸収





何れの反応も可逆であり、吸収液の再生が可能である。

② 圧カスイング法による吸着

シリカゲル、モレキュラーシーブ、活性炭などに高圧下に CO_2 を吸着させ常
5 圧下または減圧下に CO_2 を脱着させる。

③ 分離膜による選択的な分離

CO_2 の透過係数が高い膜、例えばポリイミド膜、セルロースエステル膜、
ポリスルホン膜等によって、 CH_4 と CO_2 との混合ガスから CO_2 のみを選
択的に分離し得る。

10 二酸化炭素の除去のほか、好ましくは、副生し含まれている一酸化炭素、水素
および二酸化炭素に対して前述の式(2)、(4)によるメタン化を施し発熱量
の増大化が行われる。この CO 、 CO_2 、 H_2 のメタン化には前述の特公昭57
-24835号公報に記載されているニッケルやコバルト(Co)を含む触媒や
ルテニウム(Ru)を含む触媒のほか、特公昭63-8810号に開示されてい
15 るアルミナとニッケルと酸化バリウム(BaO)を含む触媒が好適に使用される。
なお、メタン化は二酸化炭素の除去前または除去後の何れに行ってもよく、その
順序は問わない。

更には、生成し得られるガスに原料のジメチルエーテルを増熱剤として添加し
てもよく、都市ガスに規格として発熱量の数値が設定されている場合には、その
20 値に応じ得るように増熱剤の量を設定して添加し、発熱量を調整することができ
る。ジメチルエーテルは気体状態または液体状態の何れであってもよく、液体状
態の場合には気化装置を通して添加する。

ジメチルエーテルを原料として都市ガスを製造する場合の諸特性をメタノール
を原料とする場合と比較して表1に示した。

(表1) 燃料ガス製造上の諸特性の比較

原 料	ジメチルエーテル	メタノール
理論反応式	$C_2H_6O \rightarrow 1.5CH_4 + 0.5CO_2$	$CH_3OH \rightarrow 0.75CH_4 + 0.25CO_2 + 0.5H_2O$
反応発熱量 (kcal/mol原料)	30.8	17.7
蒸発潜熱 (kcal/mol原料)	5.14	8.43
液体密度 (kg/m ³ 輸送液)	668	790
貯蔵密度 (kmol/m ³ 輸送液)	14.5	24.7
メタンの理論生成量 (Nm ³ メタン/m ³ 輸送液)	488	415

表1から明らかなように、メタノールに比べてジメチルエーテルの蒸発潜熱は小さく、気化させるに要する熱エネルギーは小さくて済む。また、輸送する液体原料の単位体積当りのメタンの理論生成量はジメチルエーテルの方が大であり、その点で優れていることが分かる。更には、改質時の発熱量もジメチルエーテルの方が大であり、その熱を回収して原料ジメチルエーテルの蒸発や加熱に有効に使用することができる。このように都市ガス製造の原料としてジメチルエーテルを使用することのメリットは大きい。

以下、本発明の実施の形態による都市ガスの製造方法を図面を参照して説明する。なお、以降、ジメチルエーテルはDMEと略記する。

(第1の製造フロー例)

図1は実施の形態の第1の製造フロー例を示す図であり、改質反応には断熱型固定床式反応器が二段に設置されている。図1において、DME貯槽11からポンプ11Pによって配管1aへ抜き出されるDMEは熱交換器12aにおいて気

化され、配管 1 b を経て加熱炉 1 3 の底部へ導入される。一方、水貯槽 1 4 からポンプ 1 4 P によって抜き出される水は配管 1 c を経て加熱炉 1 3 へ送られるが、配管 1 c が加熱炉 1 3 内を通過する部分 1 d においてスチーム化され、DME の配管 1 b の途中へ導かれて合流される。すなわち、DME は外部スチームと共に加熱炉 1 3 の底部へ導入されて加熱された後、配管 1 e を経て、内部冷却手段を備えていない断熱型固定床式反応器である第 1 改質反応器 1 5 A へ導かれ、内部に充填されている触媒と接触して、前述の式 (1)、(2)、(3)、(4) に示す反応を生じ改質される。

第 1 改質反応器 1 5 A から配管 1 f を経て導出されるガスは途中の冷却器 1 5 A R において中間的に冷却され、次いで配管 1 g を経由して、同じく断熱型固定床式反応器である第 2 改質反応器 1 5 B へ導入され、第 1 改質反応器 1 5 A と同様な改質反応が追加的に行われる。そして第 2 改質反応器 1 5 B から配管 1 k へ導出される改質ガスは途中に設けられた冷却器 1 5 B R によって冷却されてメタン化反応器 1 6 へ導かれる。

以上のように、DME をスチームと共に第 1 改質反応器 1 5 A と第 2 改質反応器 1 5 B とへ直列的に供給して 2 段に反応させているのは、前述したように、改質反応が発熱反応であり、その発熱によって反応系の温度が過度に上昇すると式 (1) に示す DME の改質反応が化学平衡的に右辺へ進行しなくなるほか、温度上昇によって触媒表面への樹脂状物の付着や、触媒の種類によってはシンタリングを生じて触媒の活性が低下するので、これらを防ぐためである。勿論、改質反応器を三段以上に配置してもよい。なお、図 1 においては、改質反応時に外部スチームを共存させた例を示しているが、原料の DME に十分な量の水が含まれる場合は図 1 から水貯槽 1 4、水ポンプ 1 4 P、配管 1 c、1 d を取り外して、外部からスチームを導入しない製造フローとすることも可能である。

また、上記の DME の直列的な供給のほか、DME を分割してその一部を第 1 改質反応器 1 5 A と第 2 改質反応器 1 5 B とへ直列的に供給すると共に、残部を

第2改質反応器15Bへ並列的に供給するようにしてもよい。すなわち、熱交換器12aの下流側でDMEを分割して、その一部を図中一点鎖線で示す分岐配管1hへ導き、加熱炉13の頂部を貫通させて加熱した後、第1改質反応器15Aからの配管1fのガスと合流させて配管1gから第2改質反応器15Bへ供給するようにしてもよい。このような複合的な供給とすることにより、第1改質反応器15Aと第2改質反応器15Bとにおける負荷を一層均等化させることが可能で、反応温度の均等化が容易になる。このような複合的な供給においても、原料のDMEに十分な量の水が含まれている場合には、外部からスチームを導入しない製造フローとすることができる。

メタン化反応器16へ導かれる改質ガスは、同反応器16内に充填されている触媒と接触され、改質ガスに含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素が前述の式(2)、(4)に示される反応によってメタンに転化され、改質ガスの発熱量の増大が行われる。このメタン化反応(メタネーション)は、従来からメタン化反応の触媒として知られている触媒、例えば特公昭63-8810号公報に開示されているアルミナとニッケルと酸化バリウムとを含む触媒を使用して、250~400℃の温度、0.49~7.84MPa(5~80kg/cm²)の圧力の条件下に行われる。なお、図1においては、メタン化反応器16は断熱型固定床式反応器として示したが、後述するような流動層反応器または多管式反応器としてもよい。

メタン化反応器16から導出された改質ガスは配管1mを經由し熱交換器12aへ導かれて原料DMEと熱交換され、更に配管1nを経て熱交換器12bへ導かれ冷却されて、配管1jから凝縮タンク17Aへ導かれ、凝縮水が分離されて凝縮タンク17Aの底部から排除される。更に、改質ガスは凝縮タンク17Aと凝縮タンク17Bを連結する配管1pの途中の冷却器17BRによって冷却され、凝縮タンク17Bにおいて凝縮水が更に分離され底部から排除される。

水分の分離された改質ガスは凝縮タンク17Bから配管1qを経て二酸化炭素

吸収塔 1 8 の底部へ導入される。二酸化炭素吸収塔 1 8 では配管 1 y から頂部へ導入される灌液のアルカノールアミン水溶液と向流気液接触されて二酸化炭素が前述の式 (5) に示すように吸収される。従って、二酸化炭素の除去された改質ガスが都市ガス用原料ガスとして二酸化炭素吸収塔 1 8 の塔頂の配管 1 r から取り出される。そして、その途中で DME が増熱剤として添加され都市ガスとして発熱量の調整が行われる。すなわち、DME はその配管 1 a から分岐された配管 1 z を経由して気化器 1 0 へ送られて気化され、バルブ 1 0 V を介して改質ガスの配管 1 r の途中に添加される。なお、原料としてメタノールその他のアルコール類や水を含む粗 DME を使用する場合には、これを増熱剤として使用することは出来ないで、その場合には、別途、純度の高い DME、その他の増熱剤を添加することが必要となる。

他方、二酸化炭素吸収塔 1 8 の底部から抜き出される高濃度に二酸化炭素を吸収したアルカノールアミン水溶液は配管 1 s から熱交換器 1 2 c を経由して配管 1 t からアルカノールアミン再生塔 1 9 の頂部へ導入される。アルカノールアミン再生塔 1 9 の底部の液は配管 1 u によって熱交換器 1 2 b へ送られて加熱され、配管 1 v を経て戻されており、加熱されたアルカノールアミン水溶液は吸収している二酸化炭素を放出するので、放出された二酸化炭素はアルカノールアミン再生塔 1 9 の塔頂から配管 1 w を経て排出され、塔底からは二酸化炭素を放出して再生されたアルカノールアミン水溶液が抜き出され、ポンプ 1 9 P によって配管 1 x から熱交換器 1 2 c を経由し、途中の冷却器 1 9 R で冷却されて、配管 1 y から二酸化炭素吸収塔 1 8 の頂部へ灌液として戻される。なお、図 1 においては二酸化炭素の除去にアルカノールアミン水溶液による吸収を例示したが、これ以外の方法を採用してもよいことは勿論である。

(第 2 の製造フロー例)

図 2 は実施の形態の第 2 の製造フロー例を示す図であり、原料に水を含む粗 DME が使用され、改質反応器には流動層反応器が採用されている。図 2 を参照し

て、粗DME貯槽21からポンプ21Pによって配管2aへ抜き出される粗DMEは熱交換器22aにおいて気化され、配管2bを経て加熱炉23へ導入され加熱される。加熱された粗DMEは配管2cを経由して内部冷却手段25Cを備えた流動層反応器25の底部へ導入され、粉体状の触媒Cを下方から吹き上げて流動化させつつ接触し、DMEは前述の式(1)、(2)、(3)、(4)に示す反応を生じて改質される。使用される触媒の構成成分、改質反応の温度、圧力は第1の製造フロー例の場合と同様である。流動層反応器25の頂部から取り出される改質ガスは配管2dを経て熱交換器22bを通過し、配管2eから熱交換器22aを通過して冷却される。改質ガスは更に、配管2fの途中に設けられている冷却器26Rで冷却され、凝縮タンク26に至って凝縮水が分離され底部から排出される。

凝縮タンク26を出た改質ガスは配管2gから選択的膜分離装置27へ導かれ、内部にセットされたポリイミドの選択的分離膜に接して二酸化炭素のみが選択的に透過することにより分離される。すなわち、選択的膜分離装置27内には外径1mm程度のポリイミドの中空糸を多数本束ねた中空糸膜モジュールがセットされており、配管2gからの改質ガスは中空糸の外側へ供給されることにより、改質ガス中の二酸化炭素のみが中空糸の壁を透過し、中空糸内へ分離される。そして、分離された二酸化炭素は配管2hから排除され、二酸化炭素が除去された改質ガスは配管2j、熱交換器22bを経由して配管2kを送られ、その途中の冷却器28Rで冷却されて、凝縮タンク28で凝縮水が分離されて底部から排出される。凝縮水の分離された改質ガスは都市ガス用原料ガスとして配管2nから送られるが、その途中で純DMEが増熱剤として添加され発熱量の調整が行われる。すなわち、原料の粗DMEは水を含んでおり、増熱剤としては使用できないので、別に設けた増熱剤貯槽24からポンプ24Pによって増熱剤としてのDMEが抜き出されて配管2pへ送られ、途中の気化器20において気化され、バルブ20Vを介して改質ガスの配管2nの途中に添加される。なお、増熱剤としてLPG

を用いることも可能である。

なお、流動層反応器 25 によれば改質反応の反応熱が比較的除去され易いので、図 2 は水を含む粗 DME を原料とし、外部からはスチームを導入しない製造フローとして示したが、反応系の冷却に外部からスチームを導入するようにしてもよいことは勿論である。また、二酸化炭素の除去に選択的膜分離装置 27 を採用して組み合わせたが、これ以外の除去方法を採用してもよい。更には、図 2 においては、改質ガスに含まれている水素、一酸化炭素、および二酸化炭素のメタン化を行わない都市ガスの製造フローを示したが、メタン化を組み合わせてもよいことは言うまでもない。

(第 3 の製造フロー例)

図 3 は実施の形態の第 3 の製造フロー例を示す図であり、改質反応器には多管式反応器が使用されている。図 3 において、DME 貯槽 31 からポンプ 31P によって配管 3a へ抜き出される DME は熱交換器 32a において気化され、配管 3b を経て加熱炉 33 の底部へ導入されて加熱された後、配管 3e を経て多管式反応器 35 に設けられた多数本の反応管 35T 内へ導かれる。一方、水貯槽 34 からポンプ 34P によって抜き出される水は配管 3c によって加熱炉 33 へ送られるが、配管 3c が加熱炉 33 内を通過する部分 3d においてスチーム化され、配管 3f を経て多管式反応器 35 のジャケット 35J へ導かれる。すなわち、多管式反応器 35 は触媒が充填された多数本の反応管 35T とそれらの反応管 35T の外側のジャケット 35J とからなっており、ジャケット 35J 内の熱水あるいはスチームは反応管 35T を冷却して配管 3g から取り出された後、DME の配管 3b の途中へ導かれて合流される。

すなわち、配管 3b 内の DME はスチームと共に加熱炉 33 の底部へ導入されて加熱された後、配管 3e を経て多管式反応器 35 へ導かれ、多数本の反応管 35T 内の触媒に接触し、前述の式 (1)、(2)、(3)、(4) に示す反応を生じ改質される。各反応管 35T 内に充填される触媒の種類、改質反応の温度、

および圧力は第1の例の場合と同様である。配管3hから取り出される改質ガスは熱交換器32bを経由して配管3jへ送られる。そして更に熱交換器32aを経由して配管3kへ送られ、その途中の冷却器36Rで冷却されて凝縮タンク36に至り、凝縮水が分離されて底部から排出される。凝縮水の分離された改質ガスは配管3nを経て圧カスイング吸着装置37へ導かれて二酸化炭素が吸着除去される。すなわち、圧カスイング吸着装置37においては吸着剤としてモレキュラーシーブが充填され、0.49~7.84MPa (5~80kg/cm²)の圧力下で二酸化炭素を吸着し、常圧ないし減圧下で二酸化炭素を脱着させる吸着塔が複数本内蔵されており、切り替えて使用される。そして脱着された二酸化炭素は配管3pから排出され、二酸化炭素の除去された改質ガスは配管3qから取り出される。

二酸化炭素が除去された改質ガスは配管3qから熱交換器32bに至って予熱され、配管3rを経て多管式反応器であるメタン化反応器38へ導かれる。メタン化反応器38の多数本の反応管38T内にはメタン化反応の触媒が充填されており、そのジャケット38Jには内部冷却手段38Cによって熱水あるいはスチームが冷却用に流されている。すなわち、二酸化炭素が除去された改質ガスは多数本の反応管38T内の触媒に接触することにより、含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素が前述の式(2)、(4)に示した反応によってメタンに転化され、改質ガスの発熱量の増大が行われる。このメタン化反応に使用される触媒の種類、メタン化反応の温度、圧力は第1の例の場合と全く同様である。

なお、この第3の製造フロー例においては二酸化炭素を除去した後に、水素と一酸化炭素とのメタン化を施しており、前述の第1の製造フロー例におけるメタン化後の二酸化炭素の除去とは順序を逆にしている。基本的にはそれらの順序は問わないが、含まれている水素と一酸化炭素との濃度に比較して二酸化炭素の濃度が大である場合には、二酸化炭素の除去を先に行うことによって、水素と一酸化炭素とのメタン化の反応率を向上させることができる。また逆に、水素と一酸

化炭素との濃度が二酸化炭素の濃度より大である場合には、水素と一酸化炭素とのメタン化を先に行なうことにより、二酸化炭素の除去工程における水素と一酸化炭素とのロスを防ぎ得るほか、二酸化炭素のメタン化も併行して行うことができる。

5 メタン化反応器 38 を出た改質ガスは配管 3 s から、その途中の冷却器 39 R で冷却され、凝縮タンク 39 に至って凝縮水が分離されて底部から排除される。凝縮水の分離された改質ガスは都市ガス用原料ガスとして配管 3 u から取り出されるが、配管 3 u の途中において DME が増熱剤として添加されて都市ガスとして発熱量の調整が行なわれる。すなわち、DME の配管 3 a から分岐された配管
10 3 z を経由して DME が気化器 30 へ送られて気化され、バルブ 30 V を介して改質ガスの配管 3 u の途中へ添加される。

以下、前記の第 1、第 2、第 3 の製造フロー例に基づいて実施したプロセスシミュレーションおよび反応実験の結果を説明する。

(実施例 1)

15 図 1 の第 1 の製造フローをもとに、DME を $400 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ (毎時 18.4 トン) 供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。この例では外部よりスチームを $1000 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ (毎時 18 トン) を導入し、DME は第 1 改質反応器および第 2 改質反応器へ各々 $200 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ ずつ分割供給するものとする。

20 ① 第 1 改質反応器

第 1 改質反応器は断熱型反応器であり、入口圧力を 1.96 MPa ($20 \text{ kg} / \text{cm}^2$) G (ゲージ圧、以下同じ。)、入口温度を 300°C とし、表 2 の [1e] の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒……………NiO として 60 重量%のニッケル、CeO₂ として 25 重量
25 %のセリウム、ならびに 15 重量%のアルミナを粉末状態から
径 3 mm、長さ 3 mm のペレットに打錠成型した触媒 (以下触

媒Aと呼ぶ)を200cc充填した。

$W/F \cdots \cdots 0.5 \text{ kg 触媒} \cdot \text{h} / \text{kg DME}$ とした。ここで、 W/F はDMEまたは粗DMEの単位重量供給速度(kg / h)当たりの触媒重量(kg)であり、以後の例でも同様の定義を用いる。

5 反応器 $\cdots \cdots$ 外部との熱の授受を実質的に排除した断熱構造をもつ内径21.4mm、長さ1.5mのステンレス製反応器を用いた。熱電対によって触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心に外径3mm、内径2mmのステンレス製のチューブを挿入した(以下、実験用反応器Aと呼ぶ)。

10

15

20

25

(表2) 第1の製造フロー例における物質収支例

	1 e		1 f		1 g		1 k		1 m		1 r	
	第1改質 反応器 入口ガス	第1改質反応器 出口ガス	第2改質反応器 入口ガス	第2改質反応器 出口ガス	メタン化反応器 出口ガス	都市ガス用 原料ガス						
	[kg・mol/h]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	
DME	200.0	0.0	0.0	200.0	11.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
メタノール	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
CH ₄	0.0	246.8	16.4	246.8	14.5	532.3	27.5	583.2	31.8	583.2	86.7	
H ₂	0.0	203.6	13.5	203.6	11.9	250.8	13.0	66.1	3.6	66.1	9.8	
CO	0.0	9.3	0.6	9.3	0.5	20.1	1.0	1.3	0.1	1.3	0.2	
CO ₂	0.0	143.9	9.6	143.9	8.4	247.6	12.8	215.6	11.8	19.0	2.8	
H ₂ O	1000.0	902.9	59.9	902.9	52.9	884.7	45.7	967.6	52.8	3.4	0.5	
合計	1200.0	1506.4	100.0	1706.4	100.0	1935.5	100.0	1833.7	100.0	672.9	100.0	
温度 (℃)	300	545		285		545		280*/400		40		
圧力 (kg/cm ² G)	20.0			18.5				17.0**		14.0		

* 入口温度

** 入口圧力

反応に先立ち、常圧下、350℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度300℃で反応を行なった結果、触媒層出口での温度は545℃まで上昇した。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応しており、表2の[1f]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

② 第2改質反応器

第2改質反応器も断熱型反応器であり、入口圧力を1.813MPa(18.5kg/cm²)Gとし、表2の[1f]の組成と流量を持つガスに、更にDMEを200kg・mol/hを添加した表2の[1g]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。実験用反応器Aに触媒Aを200cc充填し、W/Fは0.5kg触媒・h/kgDMEとした。反応に先立ち、常圧下、350℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度を285℃として反応を行なった結果、触媒層出口での温度は第1改質反応器での実験と同じ545℃まで上昇した。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応して表2の[1k]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

③ メタン化反応器

第2改質反応器からのガスを280℃まで冷却し、断熱型反応器であるメタン化反応器の入口圧力が1.666MPa(17kg/cm²)Gとして、表2の[1k]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。

実験用反応器Aに、NiOとして35重量%のニッケル、MgOとして12重量%のマグネシウム、ならび53重量%のアルミナを粉末状態から径3mm、長さ3mmのペレットに打錠成型した触媒を50cc充填した。

なお、ガス空塔速度、すなわち単位触媒層容積(m³)あたりの原料ガス供給速度(Nm³/h)は15000h⁻¹とした。

反応に先立ち、常圧下、280℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処

理を行なった。そして入口温度はそのまま280℃として反応を行なった結果、触媒層出口での温度は400℃まで上昇した。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、表2の[1m]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

④ 二酸化炭素の除去

メタン化反応器の出口ガスを冷却し理論段15段の吸収塔で二酸化炭素を除去するプロセスシミュレーションを行なった。吸収液としてモノエタノールアミン溶液を用い、塔頂の温度40℃、圧力1.372MPa(14kg/cm²)Gの条件下でガス中の二酸化炭素は91.2%除去され、表2の[1r]に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

一日あたりに得られる都市ガス用原料ガスの流量は36万Nm³である。

(実施例2)

図2の第2の製造フローをもとに、DMEを65重量%、メタノールを9重量%、水を26重量%含む粗DMEを毎時28.2トン供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。供給原料中に含まれるDMEは毎時400kg・mol(毎時18.4トン)である。この例では外部からスチームを導入しないものとする。

① 改質反応器

改質反応器は内部冷却手段を有する流動層反応器を用いるとして、入口圧力が2.94MPa(30kg/cm²)G、入口温度を300℃とし、表3の[2c]の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒………2重量%のルテニウムを平均径が80μmのアルミナ粉末に担持させた触媒を1500cc充填した。

反応器………反応器本体は内径53.1mm、高さ1.5mのステンレス製で、反応器下部には原料ガスを触媒層へ均一に分散するための焼結金属フィルターが溶接されている。反応器上部には触媒粉

2 2

末の飛散を防止するために内径 102.3 mm、高さ 70 cm の拡大部が設置されている。反応器内部には除熱のために全長 7 m で外径 3 mm、内径 2 mm のステンレス製チューブをコイル状に巻いた内部冷却器を設置し、その中を 140℃ に加熱した熱水を流通させながら反応熱の除去を行なった。触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心に外径 3 mm、内径 2 mm のステンレス製のチューブを挿入した。

W/F……2.0 kg 触媒・h/kg 粗 DME とした。

(表 3) 第 2 の製造フロー例における物質収支例

	2 c		2 d		2 n	
	改質反応器入口ガス		改質反応器 出口ガス		都市ガス用 原料ガス	
	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]
DME	400.0	45.5	0.0	0.0	0.0	0.0
メタノール	80.0	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	0.0	657.1	49.6	635.9	98.3
H ₂	0.0	0.0	11.5	0.9	0.0	0.0
CO	0.0	0.6	0.2	0.0	0.0	0.0
CO ₂	0.0	0.0	222.7	16.8	11.1	1.7
H ₂ O	400.0	45.5	434.4	32.8	0.0	0.0
合計	880.0	100.0	1325.9	100.0	647.0	100.0
温度(℃)	300		330		40	
圧力(kg/cm ² G)	30.0				25.0	

触媒の前処理を行わずに直ちに反応を行なった結果、触媒層全体の温度は 330℃ で均一であった。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DME とメタ

ノールは全て反応しており、表3の[2d]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

② 二酸化炭素の除去

改質反応器の出口ガスを40℃まで冷却して、2.45MPa(25kg/cm²)Gの条件下でポリイミド中空糸膜によって二酸化炭素を除去するプロセスシミュレーションを行なった。その結果、表3の[2n]に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

1日あたりに得られる都市ガス用原料ガスの流量は35万Nm³である。

(実施例3)

図3の第3の製造フローをもとに、DMEを400kg・mol/h(毎時18.4トン)供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。この例では外部よりスチームを600kg・mol/h(毎時10.8トン)導入する。

① 改質反応器

改質反応器は多管式反応器であり、入口圧力を1.47MPa(15kg/cm²)G、入口温度を300℃とし、表4の[3e]の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒………2wt%のルテニウムを径3mm、長さ8mmの押出成形品のアルミナ担体に担持した触媒を200cc充填した。

W/F………1.5kg触媒・h/kgDMEとした。

反応器………内径21.4mm、長さ1.5mのステンレス製反応器の外側に内径81.1mmのステンレス製のジャケットを設置し、その中を140℃の熱水を流通させることによって反応熱の除去を行なうことができる実質的に等温型の反応器を用いた。熱電対によって触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心に外径3mm、内径2mmのステンレス製のチューブを挿入した(以下、実験用反応器Cと呼ぶ)。

(表4) 第3の製造フロー例における物質収支例

	3 e		3 h		3 q		3 s		3 u	
	改質反応器 入口ガス		改質反応器 出口ガス		P S A出口ガス		メタン化反応器 出口ガス		都市ガス用 原料ガス	
	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]
DME	400.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
メタノール	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	0.0	593.5	42.0	563.9	92.5	569.4	95.1	569.4	96.1
H ₂	0.0	0.0	25.4	1.8	24.2	4.0	2.4	0.4	2.4	0.4
CO	0.0	0.0	0.4	0.0	0.4	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
CO ₂	0.0	0.0	206.0	14.6	21.2	3.5	16.0	2.7	16.0	2.7
H ₂ O	600.0	60.0	587.5	41.6	0.0	0.0	10.7	1.8	4.4	0.7
合計	1000.0	100.0	1412.9	100.0	609.7	100.0	598.6	100.0	592.3	100.0
温度 (°C)	300		350		40		300*/300		40	
圧力 (kg/cm ² G)	15.0				13.0		10**		9.0	

* 入口温度

** 入口圧力

触媒の前処理を行わずに直ちに反応を行なった結果、触媒層出口では350℃まで温度が上昇した。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応しており、表4の[3h]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

② 二酸化炭素の除去

改質反応器の出口ガスを40℃まで冷却して圧力スイング吸着(PSA)法によって二酸化炭素を除去するプロセスシュミレーションを行なった。圧力スイング吸着装置の圧力を1.274MPa(13kg/cm²)Gとする条件下で表4の[3q]に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

③ メタン化反応器

圧力スイング吸着装置から取り出されたガスを再び300℃まで加熱し、多管式反応器であるメタン化反応器の入口圧力0.98MPa(10kg/cm²)Gとして、表4の[3q]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。実験用反応器Cに、NiOとして10wt%のニッケル、BaOとして3wt%のバリウムを径3mm、高さ8mmのアルミナの押出成型品に担持させた触媒を150cc充填した。なお、ガス空塔速度は5000h⁻¹とした。

反応に先立ち、常圧下、300℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度はそのまま300℃として反応を行なった結果、触媒層出口では温度上昇は観測されず300℃であった。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、表4の[3s]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

なお、メタン化反応器の出口ガスを40℃まで冷却することで、表4の[3u]に示すような組成の都市ガス原料ガスが一日あたりに32万Nm³得られる。

発明の効果

本発明は以上に説明したような形態で実施され、次に記載するような効果を奏する。

請求の範囲第1項の都市ガスの製造方法によれば、原料のジメチルエーテルは改質反応で水を生じないので原料輸送の点で効率がよく、原料を蒸発させる場合にも水に対応する余分な熱エネルギーを必要としない。更にはジメチルエーテルは硫黄成分を含まないので脱硫設備および水添脱硫用の水素の供給とリサイクルのための設備を必要とせず、またLNGのように極低温の貯蔵設備を必要ないので、都市ガスないしはLNGに替わる代替天然ガス等の製造、供給を中小規模で事業化することを可能とする。

請求の範囲第2項の都市ガスの製造方法によれば、共存させるスチーム量を適切な範囲に設定することによって、ジメチルエーテルの改質反応の発熱による反応系の過度な温度上昇を抑制するとともに、改質反応器に供給される原料の加熱や、改質されたガスの冷却に要する熱エネルギーの過大な消費を抑制する。スチーム量を大とした場合の加熱、冷却に要する熱エネルギーの過大な消費を抑制する。また、請求の範囲第3項の都市ガスの製造方法によれば、反応系の温度を所定の範囲内に制御することによって、ジメチルエーテルの改質反応の進行を円滑ならしめ、かつ触媒の劣化を防ぐ。

請求の範囲第4項の都市ガスの製造方法によれば、発熱反応であるジメチルエーテルの改質反応に対し、中間に冷却手段を配して断熱型固定床式反応器を多段に設置すると共に、発熱を抑えるようにジメチルエーテルを供給するので、簡易な構造の反応器による都市ガスの製造を可能とする。また請求の範囲第5項の都市ガスの製造方法によれば、発熱反応であるジメチルエーテルの改質反応に対し、反応熱を効果的に除去し得る流動層反応器または多管式反応器を使用するので、単段の反応器による製造を可能とする。

請求の範囲第6項の都市ガスの製造方法によれば、ジメチルエーテルを原料とする改質ガスから含有されている不燃性の二酸化炭素を除去することにより、改

質ガスの単位容積当りの発熱量を増大させる。また、請求の範囲第7項の都市ガスの製造方法によれば、二酸化炭素の除去に実績のある方法によって二酸化炭素を除去するので製造プロセスの操業を安定化させる。また、請求の範囲第8項の都市ガスの製造方法によれば、改質ガスから二酸化炭素を除去するほかに、含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素をメタン化させるので、改質ガスの発熱量を更に増大させる。また、請求の範囲第9項の都市ガスの製造方法によれば、添加する増熱剤の量を選定して、最終的に製造される都市ガスの発熱量を所定の値に整合させることができる。

10

15

20

25

請求の範囲

1. ジメチルエーテルを原料とし、これを蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させることを特徴とする都市ガスの製造方法。

2. 前記改質時に存在させるスチームの量を（スチーム／ジメチルエーテル）のモル比で示して、10／1から0.5／1までの範囲内とする請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

3. 前記改質時における温度を200℃から600℃までの範囲内とする請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

4. 前記改質を、多段に設置した断熱型固定床式反応器に対し、スチームの存在下に、

① ジメチルエーテルを直列的に供給し、かつ各段の間で冷却手段を通過させる直列的な供給

② ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給

の何れかによってジメチルエーテルを供給して行う請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

5. 前記改質を、流動層反応器または多管式反応器によって行う請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

6. 前記改質を施した後に、副生している二酸化炭素を除去する請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

7. 前記二酸化炭素の除去を、

① アルカノールアミン水溶液または熱炭酸カリウム水溶液による吸収

② 圧カスイング法による吸着

③ 分離膜による選択的な分離

の内の何れかの方法によって行う請求の範囲第6項に記載の都市ガスの製造方法。

8. 前記二酸化炭素の除去前または除去後に、副生している水素、一酸化炭素および二酸化炭素をメタン化させる請求の範囲第6項に記載の都市ガスの製造方法。

9. 生成する前記ガスに原料のジメチルエーテルの一部を増熱剤として添加する
5 請求の範囲第1項に記載の都市ガスの製造方法。

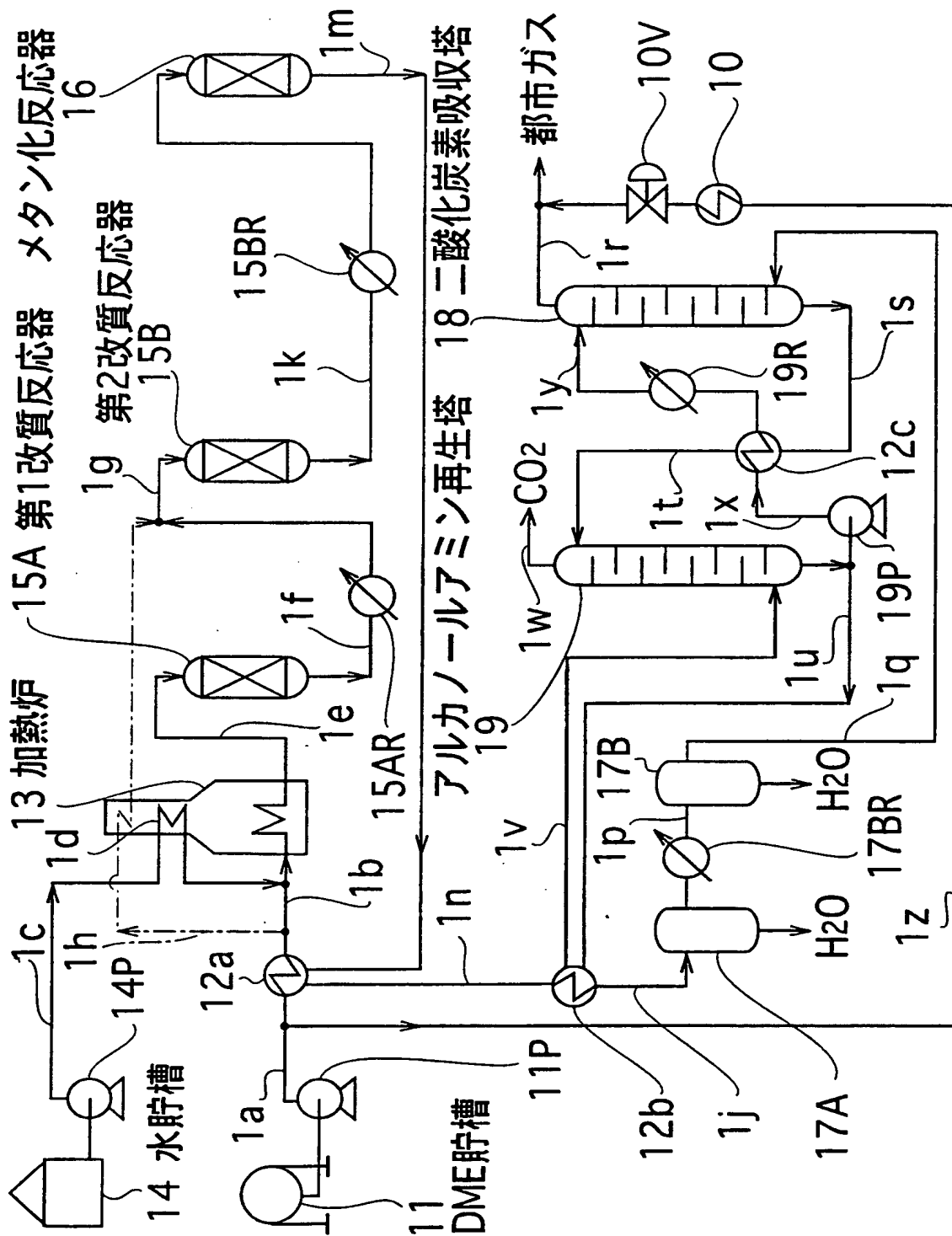
10

15

20

25

図1



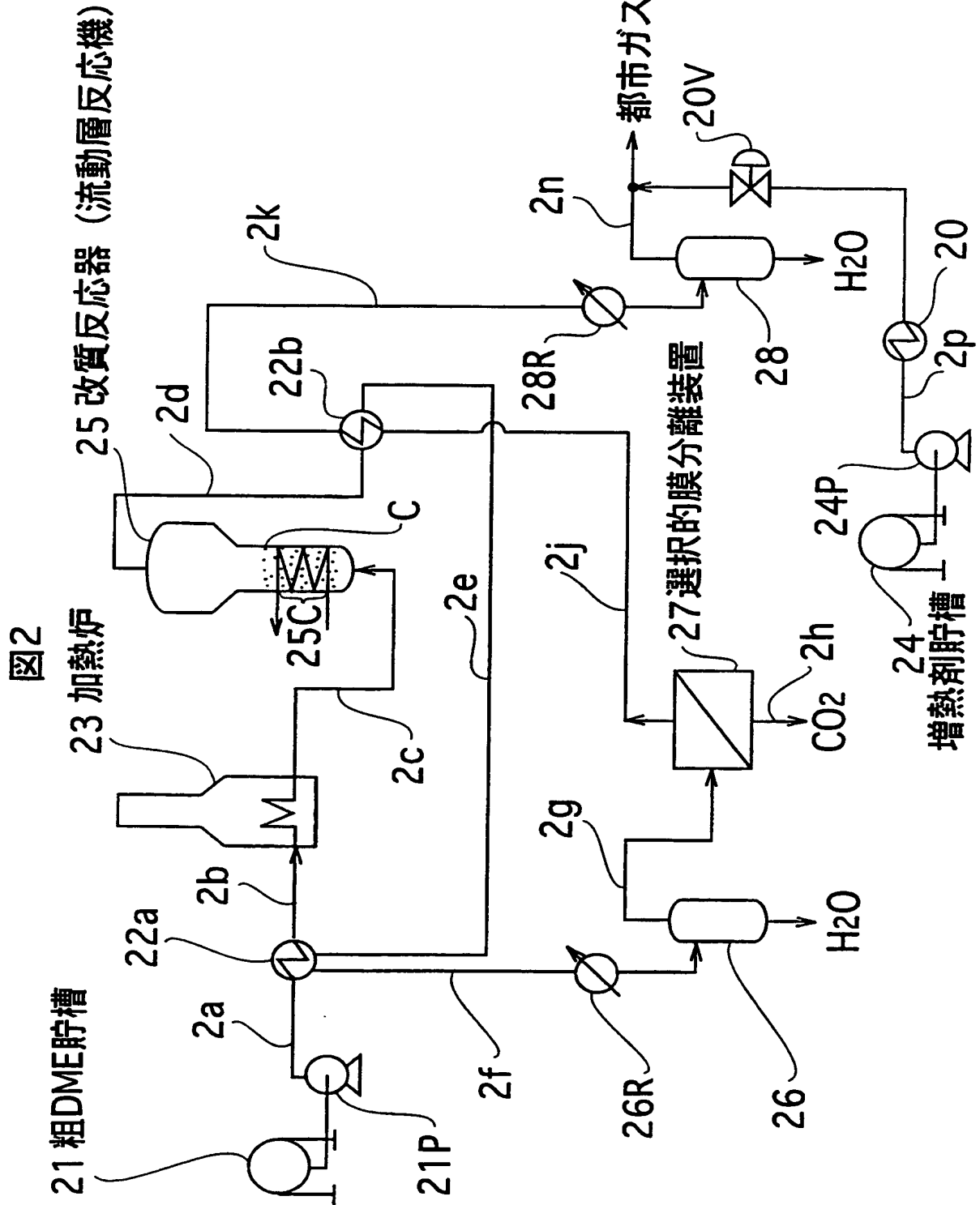
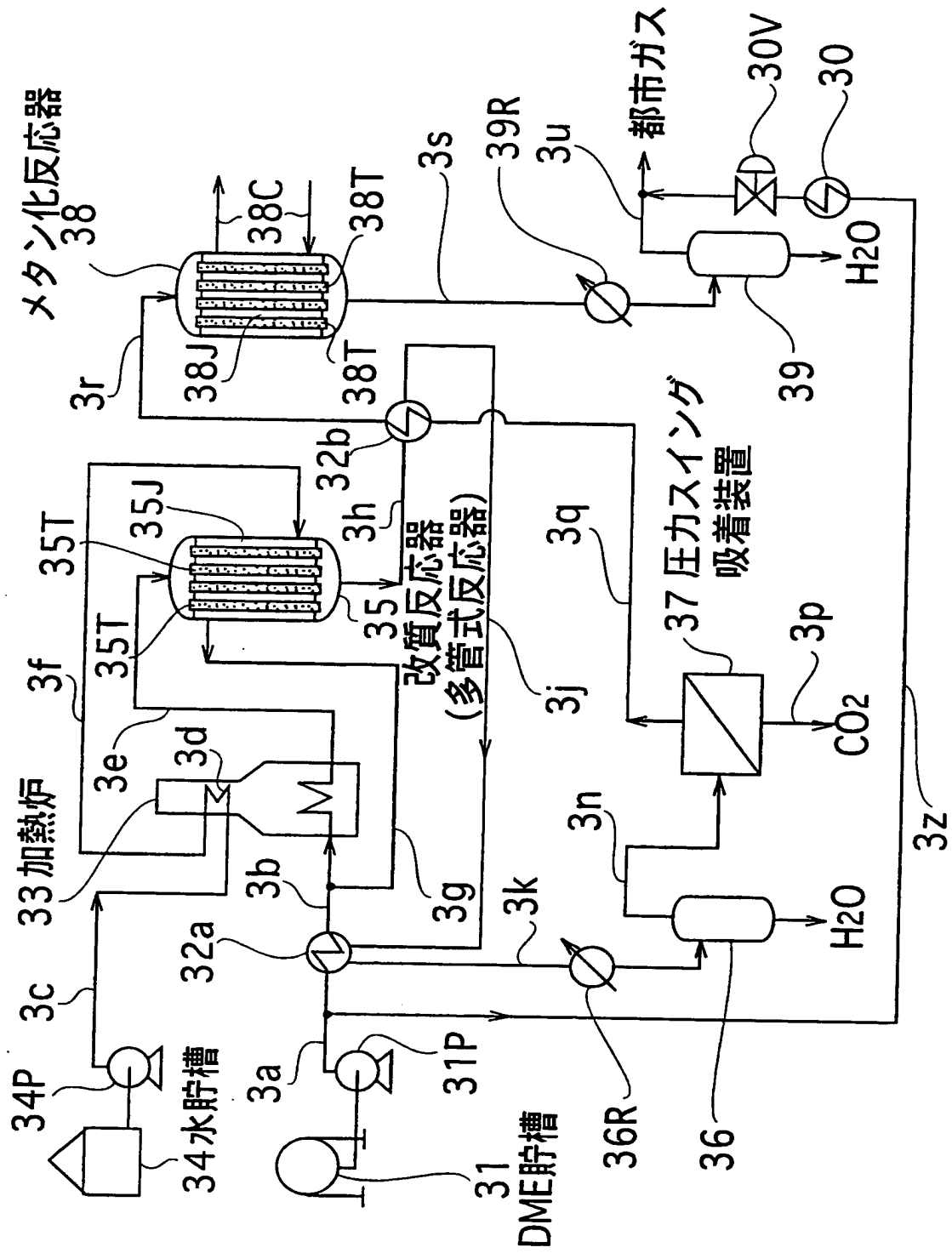


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C10L3/06, C01B3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10L3/06, C01B3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 761942, A1 (Haldor Topsoe A/S), 12 March, 1997 (12.03.97) Abstract; Claims; Fig. 1 & US, 5819522 & JP, 9-119319, A	1-9
A	WO, 99/17875, A1 (NKK Corporation), 15 April, 1999 (15.04.99) Abstract; Claims; Figs. 4,5 & EP, 978314, A1 & CN, 1242717, A & JP, 11-106770, A & JP, 11-106811, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2000 (31.05.00)

Date of mailing of the international search report
13 June, 2000 (13.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03048

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C10L 3/06, C01B 3/22		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C10L 3/06, C01B 3/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPIDS (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 761942, A1 (Haldor Topsoe A/S) 12. 3月. 1997 (12. 03. 97) 要約、特許請求の範囲、第1図 &US, 5819522 &JP, 9-119319, A	1-9
A	WO, 99/17875, A1 (日本鋼管株式会社) 15. 4月. 1999 (15. 04. 99) 要約、請求の範囲、第4図、第5図 &EP, 978314, A1 &CN, 1242717, A &JP, 11-106770, A &JP, 11-106811, A	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
31. 05. 00	13.06.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏	4V 9041
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F210-212, 214	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/03048	国際出願日 (日.月.年) 12.05.00	優先日 (日.月.年) 26.05.99	
出願人(氏名又は名称) 日揮株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C10L 3/06, C01B 3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C10L 3/06, C01B 3/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 761942, A1 (Haldor Topsoe A/S) 12. 3月. 1997 (12. 03. 97) 要約、特許請求の範囲、第1図 &US, 5819522 &JP, 9-119319, A	1-9
A	WO, 99/17875, A1 (日本鋼管株式会社) 15. 4月. 1999 (15. 04. 99) 要約、請求の範囲、第4図、第5図 &EP, 978314, A1 &CN, 1242717, A &JP, 11-106770, A &JP, 11-106811, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 05. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4V

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

